

На правах рукописи

Волкова Надежда Евгеньевна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ Sm-Ba-Co-Me-O (Me=Fe, Ni, Cu)**

02.00.04 – физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре физической химии Института естественных наук ФГАОУ ВПО
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Черепанов Владимир Александрович

Официальные оппоненты:

Красненко Татьяна Илларионовна,
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт химии твердого тела
УрО РАН
ведущий научный сотрудник
лаборатории оксидных систем

Дунюшкина Лилия Адиевна
кандидат физико-математических наук,
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН
старший научный сотрудник
лаборатории электрохимического материаловедения

Ведущая организация

ФГБОУ ВПО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
химический факультет МГУ

Защита состоится 23 июня 2014 года в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Соединения с перовскитоподобной структурой на основе частично-замещенных сложных оксидов общего состава $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ или $\text{LnMMe}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = редкоземельный элемент, M = щелочноземельный элемент, Me = 3d металл) обладают уникальным комплексом физико-химических свойств. В зависимости от состава и внешних условий в этих оксидах может происходить структурное упорядочение атомов лантаноида и щелочноземельного металла (Ba) в А подрешетке, приводящее к локализации кислородных вакансий в определенных плоскостях, и, как следствие, быстрому транспорту кислородных ионов. Высокая подвижность ионов кислорода, наряду с большими значениями электронной проводимости, устойчивость в окислительных атмосферах, делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах, например, в качестве электродов ТОТЭ, мембран для концентрирования кислорода, газовых сенсоров и др [1-4].

Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системах $\text{Ln-Ba-Me-Me}'\text{-O}$ ($\text{Me}, \text{Me}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), существенно зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой, в свою очередь, заметное влияние оказывает содержание кислорода.

Поэтому разработка методов синтеза, информация о функциональных свойствах и стабильности оксидов, образующихся в подобных системах при варьировании химического состава и внешних термодинамических условий, сведения о фазовых равновесиях систем, образующих изучаемые оксиды, является актуальной задачей, так как представляет собой физико-химическую основу получения и использования таких материалов.

Актуальность работы подтверждается и тем, что она проводилась в рамках тематики грантов и конкурсов: «Термодинамика наноразмерных упорядоченных и слоистых перовскитоподобных оксидных фаз: стабильность, фазовые переходы, дефектные структуры», РФФИ (грант № 09-03-00620); «Катионное упорядочение и кислородный транспорт в перовскитах $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$)», РФФИ (грант № 09-03-92607_КО_а); «Термодинамическая стабильность кислороддефицитных оксидных фаз с перовскитоподобной структурой», РФФИ (грант № 13-03-00958); «Развитие научных основ создания целевых нанокомпозитных функциональных катодных материалов для среднетемпературных и протон-проводящих твердооксидных топливных элементов», РФФИ (грант № 12-03-91663-ЭРА_а); «Кристаллическая структура и физико-химические свойства перовскитоподобных фаз, образующихся в системе Ln-Me-Co-Fe-O ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho}$; $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$), для создания электродов твердооксидных топливных элементов», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК № 14.132.21.1470); конкурсов на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук Уральского федерального университета в 2012 – 2014 годах в рамках реализации программы развития УрФУ.

Степень разработанности темы:

На момент начала выполнения работы в литературе была информация о получении, кристаллической структуре и некоторых свойствах незамещенных сложных оксидов общего состава $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr-Ho}$). Однако сведения, касающиеся влияния

допирования на кристаллическую и дефектную структуру, кислородную нестехиометрию и физико-химические свойства подобных соединений крайне малочисленны и несистематичны. Кроме того, полностью отсутствовала информация, касающаяся фазовых равновесий в системах Sm-Ba-Co-Fe-O.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы явилось определение фазовых равновесий и установление взаимосвязи между кристаллической структурой, кислородной нестехиометрией, электротранспортными и термомеханическими свойствами сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, образующихся в системах Sm-Ba-Co-Me-O (Me = Fe, Ni, Cu). Для достижения поставленной цели решены следующие конкретные задачи:

1. Определение фазовых равновесий в квазитройных системах Sm-Ba-Fe-O, Sm-Ba-Co-O и Sm-Fe-Co-O и построение изобарно-изотермических разрезов диаграмм состояния при 1100°C на воздухе;
2. Исследование влияния температуры на кристаллическую структуру и параметры элементарной ячейки сложных оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ на воздухе;
3. Определение термической стабильности сложного оксида $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ на воздухе и термодинамической устойчивости при температуре 1000°C при варьировании парциального давления кислорода;
4. Установление областей гомогенности и кристаллической структуры твердых растворов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) на воздухе;
5. Получение функциональных зависимостей кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) и $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе, а для $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода;
6. Выполнение модельного анализа дефектной структуры оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$; подбор наиболее адекватной модели дефектной структуры исследованных сложнооксидных фаз; расчет констант равновесия процессов дефектообразования и концентраций точечных дефектов как функции кислородной нестехиометрии и температуры;
7. Определение зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода;
8. Исследование термомеханической и химической совместимости сложных оксидов, $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) и $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ с материалами твердого электролита топливного элемента.

Научная новизна

1. Впервые проведены систематические исследования фазовых равновесий и построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния в квазитройных системах Sm-Ba-Fe-O, Sm-Ba-Co-O и Sm-Fe-Co-O при 1100°C на воздухе;
2. Впервые установлено влияние температуры на кристаллическую структуру и параметры элементарной ячейки сложных оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ на воздухе;
3. Получено неописанное ранее соединение $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ и определены области гомогенности твердых растворов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) на воздухе;

4. Впервые получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) и $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода;

5. Выполнен системный модельный анализ дефектной структуры слоистых перовскитов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ и установлена наиболее адекватная модель дефектной структуры исследуемых оксидных соединений;

6. Впервые получены зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) и $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода;

7. Впервые исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) и $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$) от температуры на воздухе.

Практическая ценность:

Построенные изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем Sm-Ba-Fe-O, Sm-Ba-Co-O и Sm-Fe-Co-O являются фундаментальным справочным материалом и могут быть использованы при анализе других возможных сечений.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при выборе конкретного химического состава и условий синтеза сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) для создания электродов высокотемпературных топливных элементов, газовых сенсоров, катализаторов дожигания угарного газа и др.

Результаты исследования электротранспортных свойств и КТР оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$, их химической совместимости с электролитами могут быть использованы для оценки их возможного применения в электрохимических устройствах.

Методология и методы исследования:

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Определение фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа. Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда. Кислородную нестехиометрию сложных оксидов измеряли методами прямого восстановления образцов в токе водорода, окислительно-восстановительного титрования и термогравиметрического анализа. Измерения общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС проводили 4-х контактным методом. Термомеханическую и химическую совместимость образцов с материалом твердого электролита определяли дилатометрически и методом контактных отжигов соответственно.

На защиту выносятся:

1. Изобарно-изотермические сечения диаграмм состояния квазитройных систем Sm-Ba-Fe-O, Sm-Ba-Co-O и Sm-Fe-Co-O при 1100°C на воздухе;

2. Значения ширины областей гомогенности и структурные параметры твердых растворов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$);

3. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры для сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$), $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ и от температуры и парциального давления кислорода для сложных оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$;

4. Теоретические модели дефектной структуры и результаты их корреляционного анализа между экспериментальными данными и модельными представлениями для $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.6$);

5. Зависимости общей проводимости и термо-ЭДС сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) и $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ с перовскитоподобной структурой от температуры;

6. Значения КТР и результаты исследования химической совместимости сложных оксидов, образующихся в системах Sm-Ba-Co-Me-O ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) с материалами твердого электролита топливного элемента.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 18 тезисов Международных и Всероссийских конференций.

Апробация работы.

Основные результаты, полученные в работе, докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Российская молодежная научная конференция “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 2009-2013; «XVII международная конференция по химической термодинамике», Казань 2009; «The 10th International Conference on Materials Chemistry» Manchester, United Kingdom, 2011; Молодежная конференция «Международный год химии», Казань, 2011; «Nonstoichiometric Compounds V» Taormina, Sicily, Italy, 2012; «14th European conference on Solid State Chemistry» Bordeaux, France, 2013; 1-ая научно-практическая конференция «Химия в федеральных университетах», Екатеринбург, 2013г; III Информационная школа молодого ученого, Екатеринбург, 2013; X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2013.

Структура и объём работы:

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 131 странице, работа содержит 35 таблиц, 85 рисунков, список литературы 149 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, дается краткая характеристика изучаемых объектов, отмечены новизна, практическое и научное значение работы.

В первой главе приведен анализ литературных данных по фазовым равновесиям в подсистемах составляющих систему Sm-Ba-Fe-Co-O ; условиям получения, областям гомогенности, кристаллической и дефектной структуре, кислородной нестехиометрии, электротранспортным и термомеханическим свойствам сложных оксидов со структурой слоистого перовскита общего состава $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr-Ho}$; $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Конкретизированы поставленные перед настоящим исследованием задачи.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, методы и условия получения образцов и экспериментальные методы исследования физико-химических свойств сложных оксидов.

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и

глицерин-нитратной технологиям, а так же методом соосаждения. Чистота всех используемых исходных реактивов превышала 99%. Заключительный отжиг проводили при 1000-1100°C на воздухе в течение 120–240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением или закалкой на комнатную температуру, в зависимости от поставленных задач.

Гомогенизацию и последующую закалку образца $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ проводили в специальной установке, снабженной герметичной циркуляционной газовой системой и возможностью регулирования и контроля Po_2 .

Определение фазового состава образцов проводили на дифрактометрах Дрон-6 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов $2\Theta = 20^\circ\text{--}120^\circ$, с шагом $0.01\text{--}0.04^\circ$, с выдержкой в точке 10 сек) и Equinox-3000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов $2\Theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$, шагом 0.012°) в температурном интервале $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1000$ на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “fpeak”. Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы “Fullprof2008”.

Термогравиметрические исследования проводили на термовесах STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH., позволяющих фиксировать изменения массы образца в зависимости от парциального давления кислорода и температуры.

Определение абсолютной величины кислородного дефицита проводили методами восстановления образцов в токе водорода и йодометрического титрования.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 25–1100°C со скоростью нагрева и охлаждения $5^\circ/\text{мин}$.

Общую электрическую проводимость и коэффициент термо-ЭДС измеряли на керамических брусках четырех-контактным методом на постоянном токе в интервалах 25-1100°C и $10^{-15} \leq \text{Po}_2, \text{ атм} \leq 0.21$.

Химическую совместимость сложных оксидов с материалами твердого электролита топливного элемента ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$) изучена методом контактных отжигов в температурном интервале 900-1100°C.

Основные результаты исследований и их обсуждение содержатся в третьей и четвертой главах.

В третьей главе приведены результаты изучения фазовых равновесий в системах Sm-Ba-Co-Fe-O.

Фазовые равновесия в системе Sm-Ba-Fe-O

Изучение фазовых равновесий в системе Sm-Ba-Fe-O проводили при 1100°C на воздухе, а для состава $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ также при пониженных давлениях кислорода ($0.21 - 10^{-15}$ атм). Были приготовлены 73 образца с различным соотношением металлических компонентов.

В системе Sm-Fe-O при 1100°C на воздухе подтверждено образование двух бинарных соединений $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ и $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. В квазибинарной системе Ba-Fe-O в указанных условиях подтверждено существование ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaFe_2O_4 и $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. В системе Sm-Ba-O образуется единственный сложный оксид Sm_2BaO_4 . Согласно рентгенографическим

данной областью гомогенности твёрдых растворов на основе оксида самария $\text{Sm}_{2-z}\text{Ba}_z\text{O}_4$ находится в интервале составов $0 \leq z \leq 0.3$. Структура полученных однофазных соединений, подобно незамещённому оксиду самария Sm_2O_3 , была описана в рамках моноклинной сингонии (пр.гр. $C2/m$).

Согласно результатам РФА закаленных образцов при исследовании разрезов $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ – $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ и “ $\text{Sm}_2\text{FeO}_{4\pm\delta}$ ” – “ $\text{Ba}_2\text{FeO}_{4\pm\delta}$ ”, отображаемых общими формулами $\text{Sm}_{1-y}\text{Ba}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Ba}_{2-u}\text{Sm}_u\text{FeO}_{4-\delta}$ в системе Sm-Ba-Fe-O при 1100°C на воздухе было зафиксировано образование промежуточных фаз.

По данным РФА в ряду образцов общего состава $\text{Sm}_{1-y}\text{Ba}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) установлено образование единственной фазы $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$. Образцы номинального состава $\text{Sm}_{1-y}\text{Ba}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ ($y > 0.625$) содержали в равновесии два сложных оксида $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, тогда как, на дифрактограммах образцов обогащенных самарием ($y < 0.625$), были зафиксированы рефлексы, относящиеся к ферритам $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{SmFeO}_{3-\delta}$. Рентгенограмма $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ удовлетворительно описывается в рамках кубической ячейки пространственной группы $Pm\bar{3}m$, с параметром $a = 3.934(1) \text{ \AA}$.

Слоистый перовскит $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$, состав которого принадлежит изучаемому разрезу, не был получен при используемых условиях (1100°C , воздух), что вполне объяснимо, так как авторы [6, 7] синтезировали данный сложный оксид в температурном интервале $620-1000^\circ\text{C}$ при $P_{\text{O}_2} = 10^{-12.44} - 10^{-29.4}$ бар. $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ был получен однофазным при отжиге при 1000°C и парциальном давлении кислорода 10^{-15} атм в течение 100 часов с промежуточными перетираниями. Рентгенограмма оксида была проиндексирована в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $P4/mmm$, с параметрами $a = 3.947(1) \text{ \AA}$, $c = 7.623(1) \text{ \AA}$.

Влияние температуры на кристаллическую структуру оксида $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ и его термическую устойчивость в атмосфере воздуха исследовали методом высокотемпературного рентгенографического анализа в температурном интервале $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 900$. Установлено, что в процессе нагревания на воздухе от комнатной температуры до 200°C происходит переход от тетрагональной к орторомбической структура, а при температуре выше 200°C происходит обратный структурный переход от орторомбической к тетрагональной симметрии. По-видимому, изменение пространственной группы связано с нарушением упорядочения кислородных вакансий, которое наблюдается вблизи значения кислородного индекса $(6-\delta) = 5.5$.

Для исследования термической устойчивости на воздухе сложный оксид $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ был отожжен в течение 5 суток на воздухе при различных температурах в интервале $200 - 1000^\circ\text{C}$ с шагом 100 градусов и при температуре 1000°C при разных парциальных давлениях кислорода. Установлено, что на воздухе оксид $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ стабилен вплоть до температуры 900°C , а при отжиге на 1000°C разлагается на кубическую фазу $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ и феррит самария $\text{SmFeO}_{3-\delta}$. Это хорошо согласуется с результатами наших исследований фазовых равновесий разреза $\text{SmFeO}_{3-\delta} - \text{BaFeO}_{3-\delta}$ при 1100°C на воздухе. Рентгенограммы образцов $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$, отожженных при 1000°C при различных парциальных давлениях кислорода ($10^{-15} \leq P_{\text{O}_2}, \text{атм} \leq 0.21$), показали, что при ступенчатом увеличении давления кислорода $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ устойчив вплоть до $P_{\text{O}_2} = 10^{-8.5} \text{ атм}$, при

повышении парциального давления кислорода $P_{O_2} = 10^{-7.5} \text{ атм.}$ он окисляется, разлагаясь на $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{SmFeO}_{3-\delta}$.

Для установления состава фаз с общей формулой $\text{Sm}_{2-u}\text{Ba}_u\text{FeO}_{4\pm\delta}$, по глицерин-нитратной технологии был синтезирован ряд образцов с $u=0-2.0$. По результатам РФА было установлено образование единственного соединения $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{1.6}\text{FeO}_{4\pm\delta}$, кристаллизующегося в моноклинной ячейке пространственной группы $P21/n(a=10.550(1) \text{ \AA}, b=7.906(1) \text{ \AA}, c=5.944(1) \text{ \AA}$ и $V=495.66(3) \text{ \AA}^3$).

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы Sm-Ba-Fe-O при 1100°C на воздухе была разбита на 12 фазовых полей (рисунок 1).

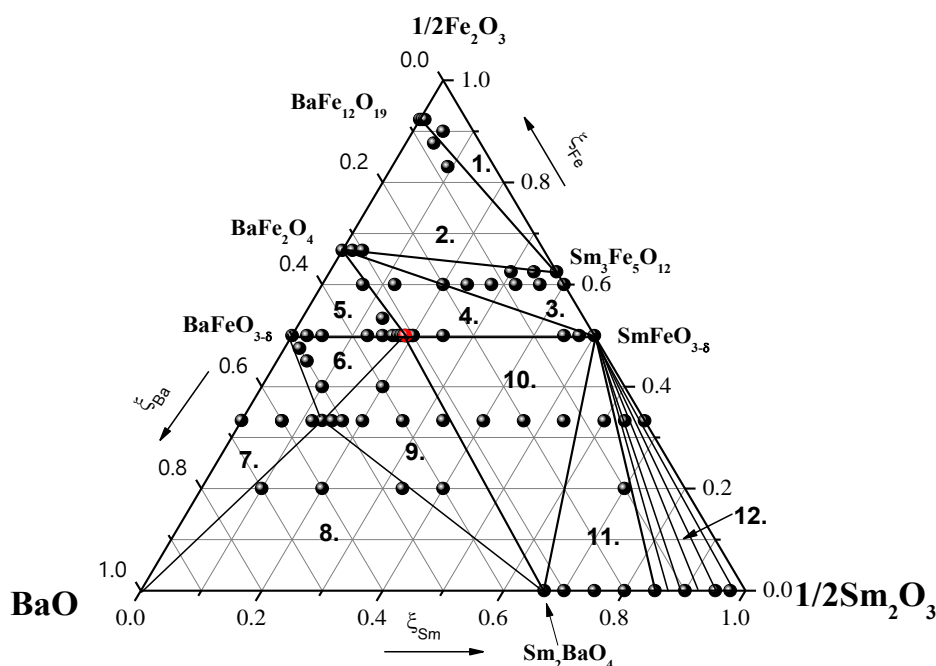


Рисунок 1 -
Изобарно-
изотермический
разрез диаграммы
состояния системы
Sm-Ba-Fe-O при
 1100°C на воздухе

Фазовые равновесия в системе Sm-Ba-Co-O

Изучение фазовых равновесий в системе Sm-Ba-Co-O проводили при $P_{O_2}=0.21 \text{ атм}$ и 1100°C . По стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям было приготовлено 50 образцов.

В системе Sm-Co-O при 1100°C на воздухе подтверждено образование единственного сложного оксида $\text{SmCoO}_{3-\delta}$. В системе Ba-Co-O в условиях эксперимента устойчивыми являются два бинарных оксида $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ и Ba_2CoO_4 .

По данным рентгенофазового анализа в системе Sm-Ba-Co-O при 1100°C на воздухе установлено образование фазы со структурой двойного перовскита $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и твердого раствора на основе кобальтита бария: $\text{BaCo}_{1-u}\text{Sm}_u\text{O}_{3-\delta}$.

По данным РФА в ряду $\text{Sm}_{1-y}\text{Ba}_y\text{CoO}_{3-\delta}$ установлено образование единственного однофазного оксида состава $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($y=0.5$). Рентгенограмма сложного оксида $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ со структурой слоистого перовскита, медленно охлажденного до комнатной температуры, была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ (a_p -параметр ячейки кубического перовскита), пространственной группы $Pnmm$. Чередование слоев, содержащих лантаноид и барий, связанное с большим различием их ионных

радиусов, приводит к удвоению параметра c элементарной ячейки. Удвоение параметра b связано с упорядочением кислородных вакансий в слоях LnO [1, 2] или BaO [9, 10] при содержании кислорода, соответствующем индексу 5.5. Содержание кислорода в $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученное в настоящей работе методом восстановления в токе водорода в ТГ установке, приведенное к комнатной температуре, составило 5.63.

Влияние температуры на кристаллическую структуру кобальтита $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ исследовано методом высокотемпературной рентгенографии на воздухе в температурном интервале $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 800$. На рисунке 2 представлена температурная зависимость параметров элементарной ячейки для образца $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

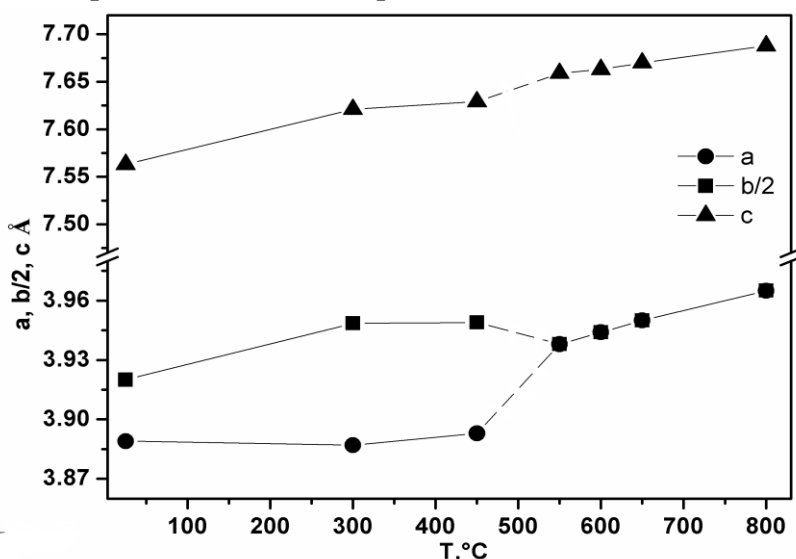


Рисунок 2 - Изобарические зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры

Установлено, что на воздухе при температуре выше 450°C происходит структурный переход от орторомбической к тетрагональной симметрии. Изменение пространственной группы связано с увеличением дефицита кислорода и нарушением упорядочения кислородных вакансий, которое наблюдалось вблизи $(6-\delta) = 5.5$. Монотонное увеличение параметров и объема элементарной ячейки сложного оксида $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ связано как с возрастанием энергии колебания атомов в решетке при увеличении температуры, так и с химическим расширением, вследствие изменений содержания кислорода [11].

Согласно данным РФА образцы $\text{BaCo}_{1-u}\text{Sm}_u\text{O}_{3-\delta}$ с $u = 0.1-0.2$ были однофазными. Параметры элементарных ячеек всех однофазных оксидов описаны в рамках кубической элементарной ячейки (пр.гр. $Pm\bar{3}m$).

По данным рентгенофазового анализа предложен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния Sm-Ba-Co-O при 1100°C на воздухе (рисунок 3). Область 3 на диаграмме состояния соответствует появлению расплава. Области 5, 8, 11 являются двухфазными, все остальные представляют трехфазное равновесие.

Фазовые равновесия в системе Sm-Co-Fe-O

Фазовые соотношения и кристаллическую структуру твердых растворов, образующихся в системе Sm-Co-Fe-O , изучали при 1100°C на воздухе. Было приготовлено 37 образцов с различным соотношением металлических компонентов.

Система Co-Fe-O в изучаемых условиях достаточно подробно описана в [5], поэтому дополнительных исследований по ней в данной работе не проводили.

По результатам РФА закаленных образцов установлено, что на воздухе в системе Sm-

Co-Fe-O при 1100°C образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{SmFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ $0 \leq y \leq 1.0$. Рентгенограммы оксидов $\text{SmFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы *Pbnm*. Показано, что при увеличении концентрации кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерного эффекта ($r_{\text{Fe}^{3+}}=0.785 \text{ \AA}$; $r_{\text{Co}^{3+}}=0.75 \text{ \AA}$) [8].

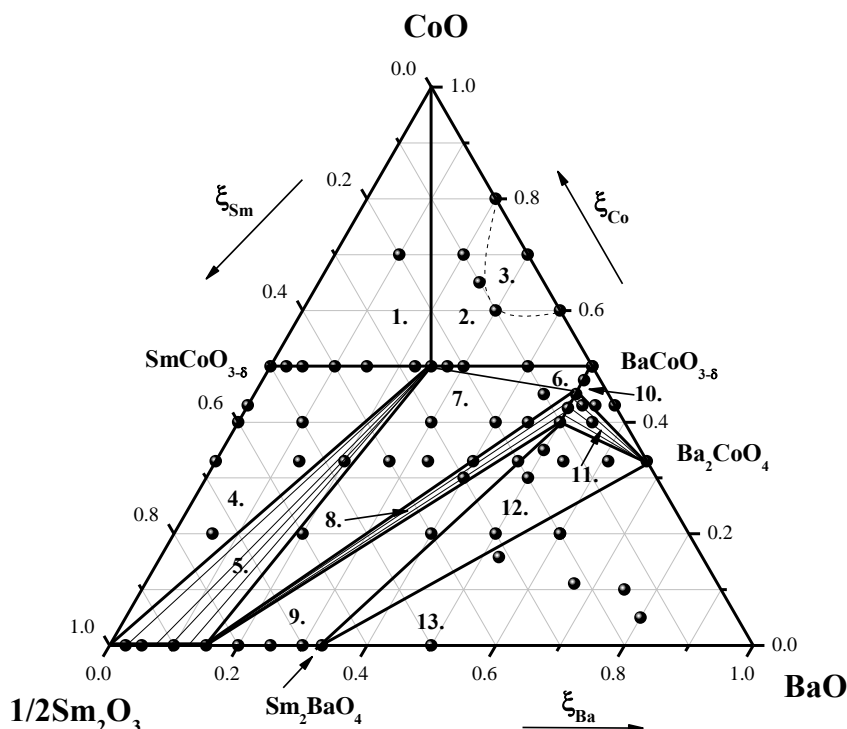


Рисунок 3 - Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Sm-Ba-Co-O при 1100°C на воздухе

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы Sm-Co-Fe-O при 1100°C на воздухе была разбита на 7 фазовых полей (рисунок 5).

В четвертой главе приведены результаты комплексного исследования кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системах Sm-Ba-Me-O (Me=Fe, Ni, Cu).

Кристаллическая структура оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu).

Сложные оксиды общего состава $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$, с шагом 0.1 были синтезированы по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям.

Согласно данным РФА твердые растворы $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ образуются в интервале составов $0 \leq x \leq 1.1$, $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ – при $0 \leq x \leq 0.7$ и $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ – при $0 \leq x \leq 1.2$.

Рентгенограммы оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) и $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$), подобно незамещенному кобальтиту $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки с удвоенными параметрами *b* и *c* ($a_p \times 2a_p \times 2a_p$), пространственной группы *Pnmm*. На рисунке 6 а, в качестве примера, представлены рентгеновские данные для $\text{SmBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$, обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

Показано, что при введении железа или меди в подрешетку кобальта наблюдается

монотонное увеличение параметров и объема элементарных ячеек сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$, что связано с размерным фактором ($r_{\text{Fe}^{3+}}/r_{\text{Fe}^{4+}}=0.785/0.725 \text{ \AA}$; $r_{\text{Co}^{3+}}/r_{\text{Co}^{4+}}=0.75/0.67 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}^{2+}}/r_{\text{Cu}^{3+}}=0.87/0.68 \text{ \AA}$ к.ч. 6) [8], тогда как при увеличении концентрации никеля параметры и объем элементарной ячейки остаются практически неизменными.

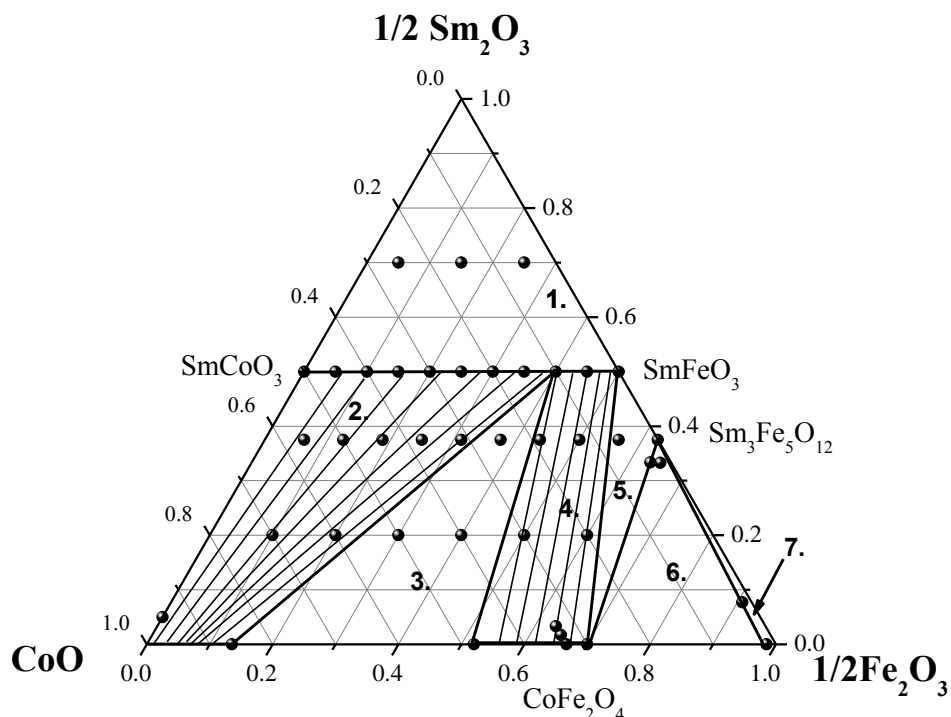


Рисунок 5 -
Изобарно-
изотермический
разрез диаграммы
состояния системы
Sm-Co-Fe-O при
1100°C на воздухе

Дальнейшее увеличение содержания ионов железа и меди в двойных перовскитах приводит к изменению структуры твердых растворов. Образцы $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ с $0.6 \leq x \leq 1.1$ и $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ с $0.2 \leq x \leq 1.2$ кристаллизуются в тетрагональной ячейке ($a_p \times a_p \times 2a_p$) пространственной группы $P4/mmm$ (рисунок 6 б).

Кислородная нестехиометрия оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu)

Средние значения содержания кислорода и средняя степень окисления 3d металла в оксидах $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ при 25°C, определенные методами восстановления водородом и йодометрического титрования, представлены в таблице 1.

Основываясь на представленных результатах, были рассчитаны значения содержания кислорода ($6-\delta$) для $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ (рисунок 7). Сплошные линии – данные, полученные в динамическом режиме (скорость охлаждения 2°/мин); точки – данные, полученные в статическом режиме (выдержка в точке при заданной температуре 8-10 часов). Хорошее совпадение значений полученных в статическом и динамическом режимах свидетельствует о том, что процесс обмена кислородом между твердой и газовой фазами осуществляется достаточно быстро. Как видно из рисунка 8, обмен кислородом между газовой фазой и $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ начинается на воздухе при температуре выше 300°C.

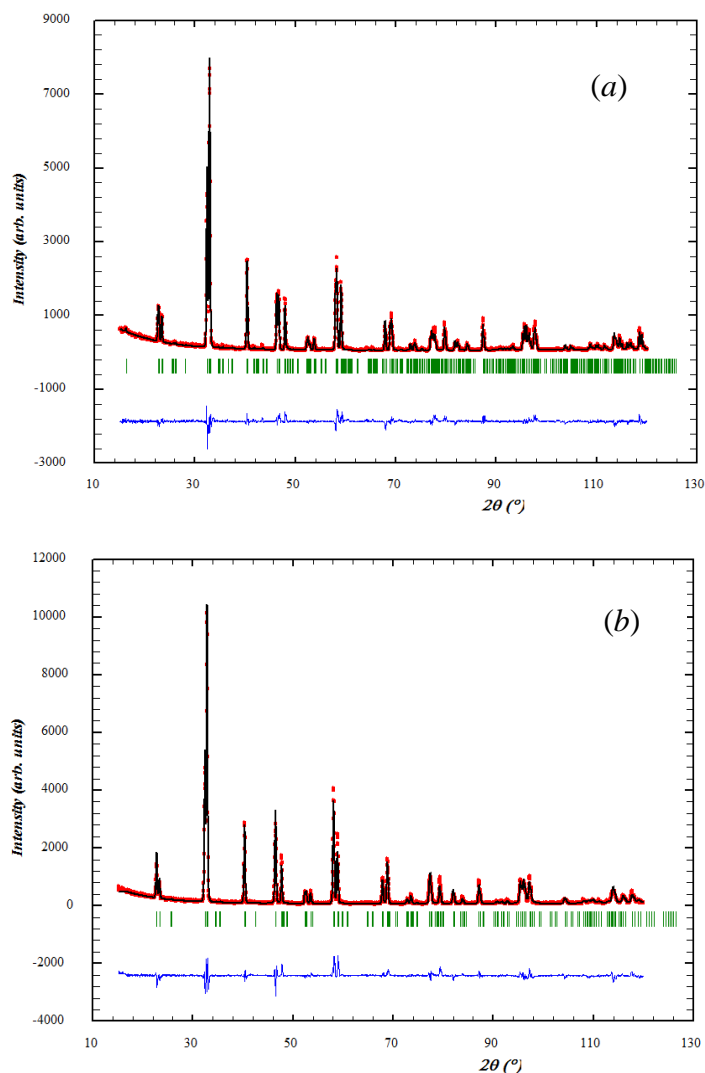


Рисунок 6 - Рентгенограммы $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.2$ (a) и 0.6 (b)), обработанные по методу Ритвелда

Таблица 1 - Значения содержания кислорода и средняя степень окисления 3d металла в $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ на воздухе

Me	состав	содержание кислорода		Z_{Me}
		ТГ	йодометрическое титрование	
-	0	5.63 ± 0.01	—	3.13
Fe	0.2	5.71 ± 0.01	—	3.21
	0.4	5.74 ± 0.01	—	3.24
	0.6	5.76 ± 0.01	—	3.26
Ni	0.2	5.61 ± 0.01	—	3.11
	0.4	5.61 ± 0.01	—	3.11
	0.6	—	5.59 ± 0.05	3.09
Cu	0.4	5.47 ± 0.01	5.47 ± 0.05	2.93
	0.6	—	5.36 ± 0.05	2.86
	1.0	—	5.15 ± 0.05	2.65
	1.2	5.00 ± 0.01	—	2.50

Видно, что постепенное увеличение концентрации ионов железа в образцах приводит к увеличению содержания кислорода в $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$, а введение меди и никеля – к уменьшению. Это связано с тем, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом ($\text{ЭО}_{\text{Fe}}=1.72$; $\text{ЭО}_{\text{Co}}=1.82$ по шкале Полинга [12]) является полностью или частично донором электронов $\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$ и, следовательно, препятствует образованию дополнительного количества вакансий кислорода $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ в структуре оксида. Тогда как никель и медь являются акцепторной примесью по отношению к кобальту ($\text{Ni}_{\text{Co}}^{\prime}$, $\text{Cu}_{\text{Co}}^{\prime}$) ($\text{ЭО}_{\text{Ni}}=1.92$, $\text{ЭО}_{\text{Cu}}=2.30$ [12] по шкале Полинга) и, следовательно, способствуют возникновению положительно заряженных вакансий кислорода ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок.

Исследование влияния давления кислорода на его содержание в двойных перовскитах и на формирование дефектной структуры было проведено на примере недопированного кобальтита $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и частично замещенного железом $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$. Для обоих составов кислородная нестехиометрия (δ) возрастает с увеличением температуры и понижением парциального давления кислорода.

Дефектная структура сложных оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$

Установление дефектной структуры оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ было проведено на основании анализа экспериментальных зависимостей кислородной нестехиометрии δ от температуры и парциального давления кислорода. Для описания дефектной структуры слоистых перовскитов предложены две альтернативные модели. Выбор типов дефектов и форма записи соответствующих процессов разупорядочения зависят от выбора исходного идеального состояния кристалла в качестве которого в настоящей работе, по аналогии с [10], выбрана ячейка простого перовскита SmCoO_3 .

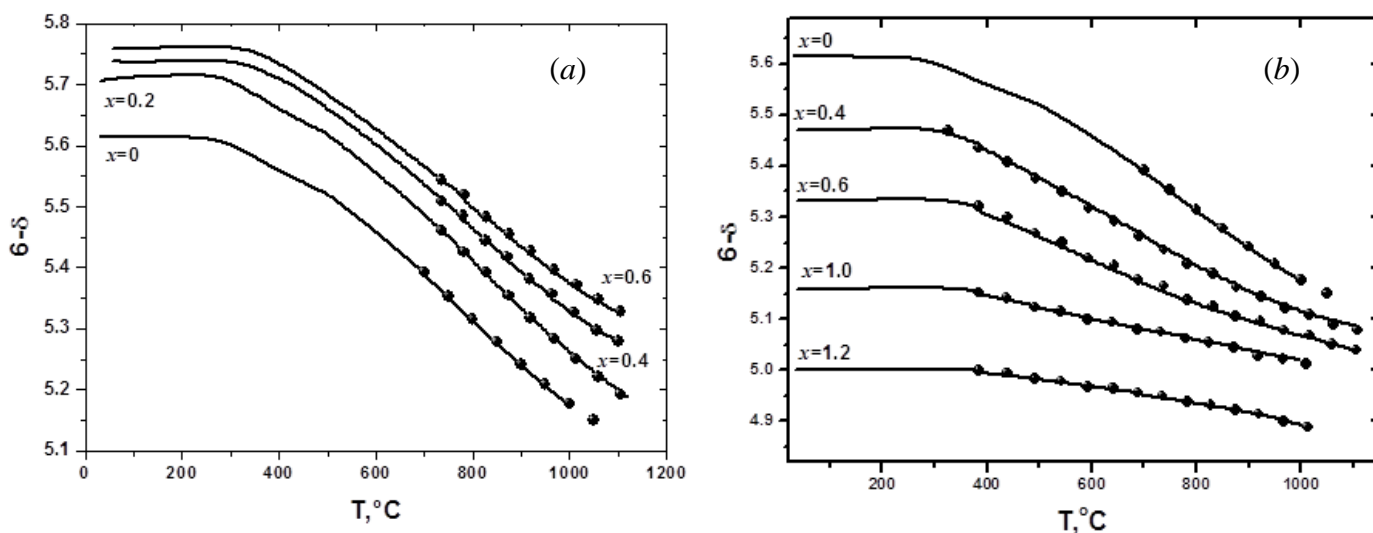


Рисунок 7 - Температурные зависимости содержания кислорода в образцах состава $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ (a) и $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ (b)

Модель 1:

Исходя из предложенного идеального кристалла, будем рассматривать следующие атомы (ионы) в регулярных позициях и возможные точечные дефекты: $\text{Sm}_{\text{Sm}}^{\times}$ - атом самария в регулярной позиции; Ba'_{Sm} - однократно отрицательно ионизированный атом бария в

позиции самария; Me'_{Co} , Me^x_{Co} , Me^\bullet_{Co} - атомы 3d металла, которым в ионной модели отвечают степени окисления +2, +3 и +4 соответственно; O^\times_o - атом кислорода в регулярной позиции; V^\bullet_o - двукратно ионизированная вакансия кислорода. Тогда можно предположить, что в процессе обмена кислородом между кристаллической решеткой и газовой фазой в оксиде будут происходить реакции кислородного обмена между сложным оксидом и газовой фазой диспропорционирования 3d металла. Соответствующие предложенной модели квазихимические реакции дефектообразования приведены в таблице 2.

Модель 2:

Данная модель, представляющая собой развитие модели 1, позволяет учесть особенность двойных перовскитов в которых вакансии кислорода аккумулируются в определенных плоскостях. В рамках предложенной квазихимической модели предположено, что эффективно положительно заряженные вакансии кислорода будут электростатически ассоциированы с эффективно отрицательно заряженным дефектом, а именно, Ba'_{Sm} , с образованием $[Ba'_{Sm} - V^\bullet_o]^\bullet$, то есть так, как это сделано в работах [10]. Соответствующие предложенной модели квазихимические реакции дефектообразования приведены в таблице 2.

На рисунке 8 представлены результаты верификации моделей дефектной структуры сложных оксидов $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ и $SmBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-\delta}$ методом минимизации отклонений от экспериментальных данных, согласно моделям 1 и 2.

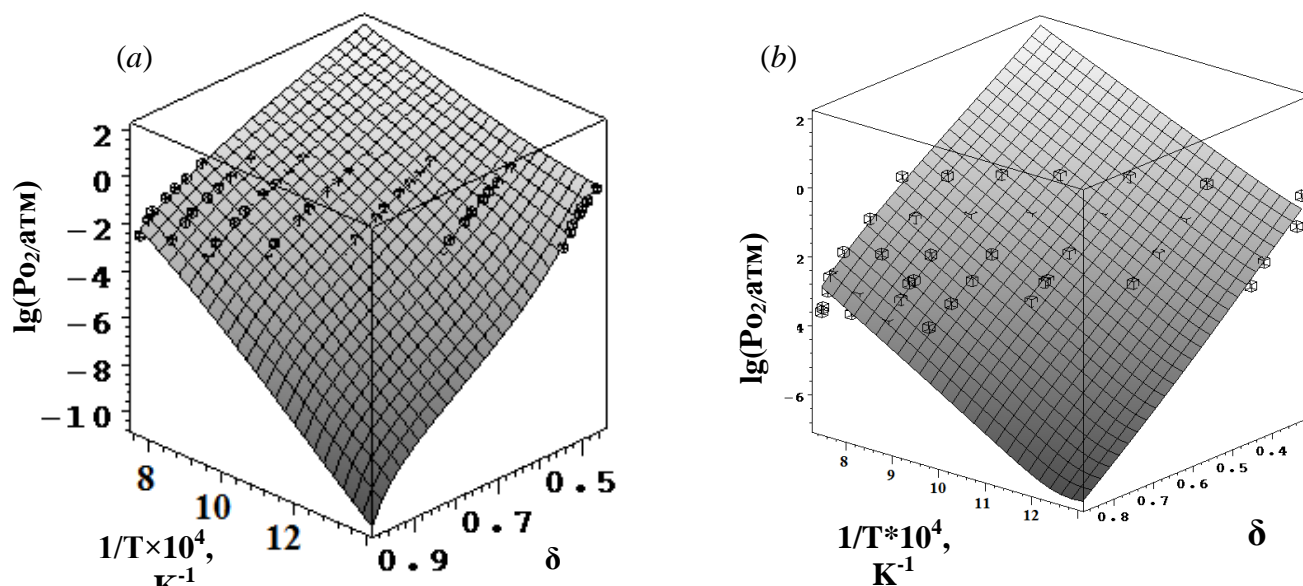


Рисунок 8 - Результаты верификации дефектной структуры $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ и $SmBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-\delta}$ согласно модели 2 (a) и 1 (b)

В таблице 2 приведены величины энтальпий образования точечных дефектов и коэффициенты корреляции по сглаживанию экспериментальных данных (R^2) согласно предложенным моделям.

Видно, что массив экспериментальных данных для незамещенного кобальтита $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ лучше описывается поверхностью, построенной по уравнению в рамках модели 2, тогда как для образца $SmBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-\delta}$ лучшую сходимость дает расчет по модели 1.

Факт более легкого выхода кислорода из решетки для недопированного кобальтита, по сравнению с железо-замещенным твердым раствором подтверждается значениями

изменения энтальпий образования вакансий кислорода в этих оксидах (Таблица 2).

На основании рассчитанных характеристик были получены зависимости концентрации точечных дефектов от парциального давления кислорода и температуры. Показано, что с ростом температуры и понижением парциального давления кислорода концентрация электронов (Co'_{Co}) монотонно увеличивается, тогда как концентрация дырок ($Fe_{Co}^{\bullet}, Co_{Co}^{\bullet}$) уменьшается.

Таблица 2 - Результаты верификации теоретических модельных уравнений к экспериментальным данным

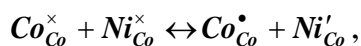
модель	уравнение реакции дефектообразования	ΔН, кДж/моль	R ²
SmBaCo ₂ O _{6-δ}			
1	$O_o^{\times} + 2Co_{Co}^{\bullet} \leftrightarrow V_o^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 + 2Co_{Co}^{\times}$	44.39	0.928
	$2Co_{Co}^{\times} \leftrightarrow Co'_{Co} + Co_{Co}^{\bullet}$	17.42	
2	$O_o^{\times} + 2Co_{Co}^{\bullet} \leftrightarrow V_o^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 + 2Co_{Co}^{\times}$	38.02	0.965
	$2Co_{Co}^{\times} \leftrightarrow Co'_{Co} + Co_{Co}^{\bullet}$	73.02	
	$Ba'_{Sm} + V_o^{\bullet\bullet} \leftrightarrow [Ba'_{Sm} - V_o^{\bullet\bullet}]^{\bullet}$	-60.84	
SmBaCo _{1.4} Fe _{0.6} O _{6-δ}			
1	$O_o^{\times} + 2Co_{Co}^{\times} \leftrightarrow V_o^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 + 2Co'_{Co}$	98.76	0.960
	$Fe_{Co}^{\times} + Co_{Co}^{\times} \leftrightarrow Fe_{Co}^{\bullet} + Co'_{Co}$	58.81	
2	$O_o^{\times} + 2Me_{Co}^{\bullet} \leftrightarrow V_o^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 + 2Me_{Co}^{\times}$	218.91	0.855
	$2Me_{Co}^{\times} \leftrightarrow Me'_{Co} + Me_{Co}^{\bullet}$	14.00	
	$Ba'_{Sm} + V_o^{\bullet\bullet} \leftrightarrow [Ba'_{Sm} - V_o^{\bullet\bullet}]^{\bullet}$	-208.49	

Электротранспортные свойства сложных оксидов SmBaCo_{2-x}Me_xO_{6-δ}

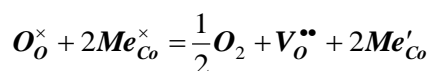
Общую электрическую проводимость спеченных образцов SmBaCo_{2-x}Me_xO_{6-δ} (Me=Fe, Ni, Cu; $x=0-0.6$) измеряли 4-х контактным методом в интервале температур 25-1000°C и парциальных давлений кислорода $0.21 \cdot 10^{-15} \text{ атм}$.

Температурные зависимости, полученные на воздухе, имеют экстремальный характер и достигают своего максимального значения при температуре около 350-400°C. В соответствии с результатами измерения коэффициентов термо-ЭДС исследуемые соединения являются проводниками *p*-типа. Увеличение общей проводимости в низкотемпературной области, в которой обмен кислородом между твердой и газообразной фазами практически не происходит, связано со смещением равновесия реакции диспропорционирования 3d металла в сторону образования дополнительного количества носителей заряда (локализованных на атомах кобальта или железа дырок) и с увеличением подвижности локализованных электронных дырок с ростом температуры. Дальнейшее увеличение температуры приводит к понижению общей проводимости, что объясняется увеличением кислородной нестехиометрии δ , и как следствие, ростом концентрации

кислородных вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$, подавляющих образование основных носителей заряда Me_{Co}^{\bullet} . Введение допанта понижает общую проводимость образцов во всем исследованном интервале температур. Введение железа в $SmBaCo_{2-x}Me_xO_{6-\delta}$ замещающего кобальт увеличивает содержание кислорода и приводит к образованию Fe_{Co}^{\bullet} , которые выступают в роли ловушек для наиболее подвижных носителей заряда (электронных дырок), тем самым уменьшая электропроводность. Добавление Ni в небольших количествах может приводить увеличению проводимости по сравнению с недопированным кобальтитом, за счет увеличения числа носителей, возникающих по реакции:



однако дальнейшее увеличение концентрации никеля или введение меди, сопровождается выделением кислорода и образованием кислородных вакансий:



что приводит к уменьшению проводимости, так как уменьшается число доступных для перескока дырок мест, а также к возникновению большого количества разрывов на пути миграции носителей зарядов ($Me^{\bullet} - O - Me^{\times}$ или $Me' - O - Me^{\times}$).

Барические зависимости электропроводности в логарифмических координатах для $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ и $SmBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-\delta}$ при фиксированной температуре приведены на рисунке 9.

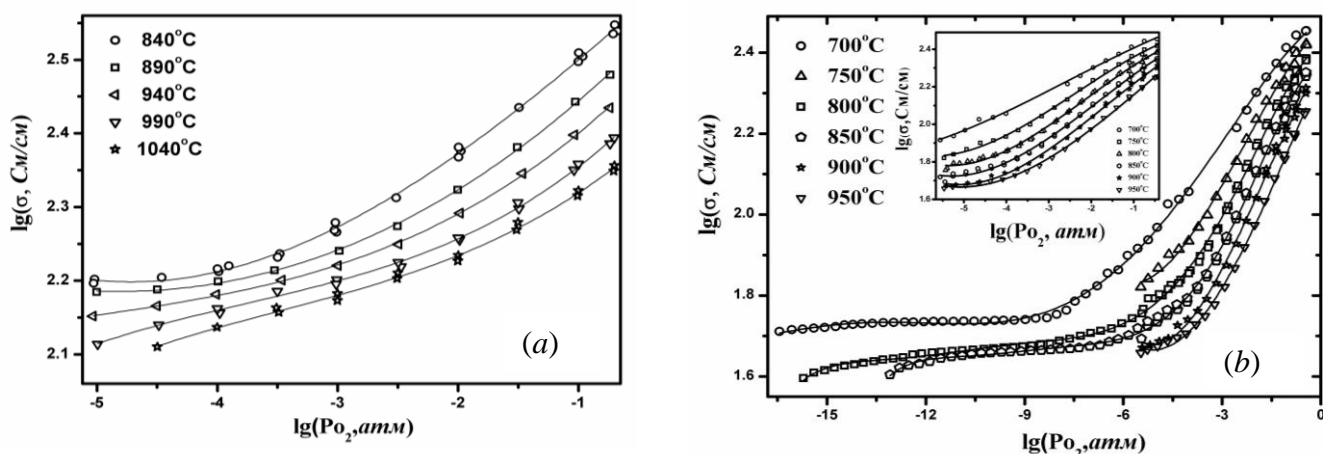


Рисунок 9 - Зависимости общей электропроводности $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ (a) и $SmBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-\delta}$ (b) от парциального давления кислорода при разных температурах

С использованием зависимостей кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода, зависимости $\lg(\sigma)_T = f(P_{O_2})$ были преобразованы в зависимости $\lg(\sigma)_T = f(\delta)$. Показано, что именно содержание кислорода во многом определяет значение проводимости исследуемых сложных оксидов.

Зависимости коэффициента Зеебека при разных температурах от парциального давления кислорода для $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ и $SmBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-\delta}$ приведены на рисунке 10. Коэффициент термо-ЭДС принимает положительные значения во всем исследуемом интервале температур и парциальных давлений кислорода, что свидетельствует о преимущественном дырочном типе проводимости.

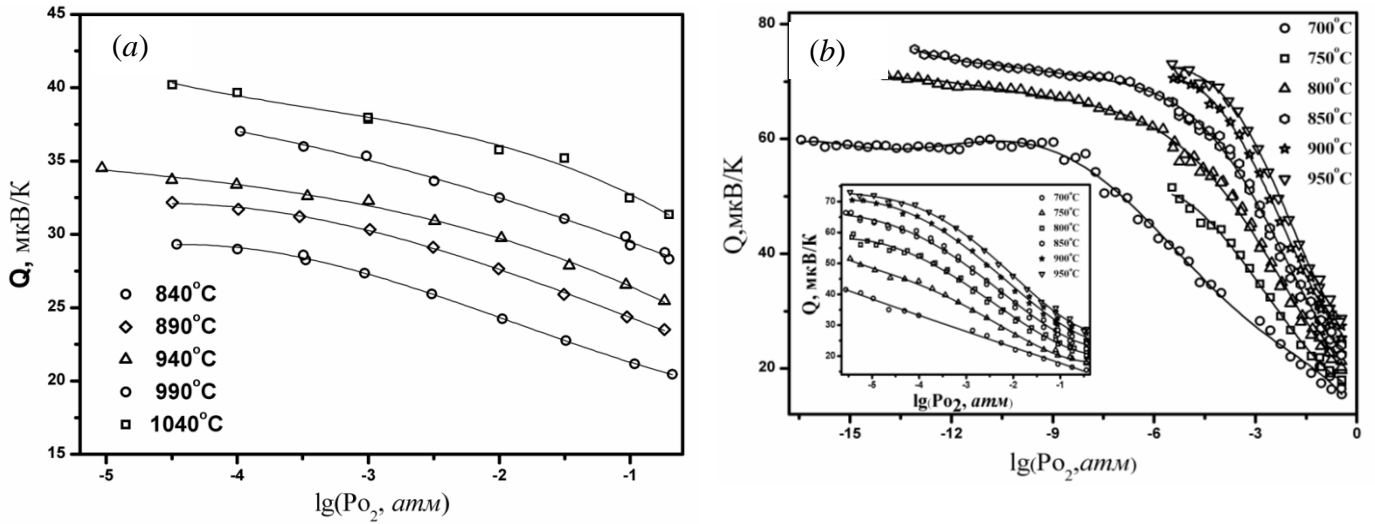


Рисунок 10 - Барические зависимости коэффициента Зеебека для $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (a) и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ (b) при постоянных температурах

С учетом незначительного вклада ионной составляющей по сравнению с долей электронной в значение общей проводимости для кобальтитов [9], значение коэффициента термо-ЭДС задается уравнением:

$$Q = t_e Q_e + t_h Q_h = \frac{[Me'_{Co}] \cdot Q_e + L \cdot [Me^\bullet_{Co}] \cdot Q_h}{[Me'_{Co}] + L \cdot [Me^\bullet_{Co}]}, \quad (1)$$

где, Q_h и Q_e парциальные значения коэффициентов Зеебека; $L = v_h/v_e$ – отношение подвижностей локализованных зарядов.

Парциальные значения коэффициента Зеебека определяются уравнениями:

$$Q_h = \frac{k}{|e|} \left[\ln \left\{ \frac{[Me^\times_{Co}]}{[Me^\bullet_{Co}]} \right\} + \frac{H_h^*}{kT} \right], \quad (2)$$

$$Q_e = -\frac{k}{|e|} \left[\ln \left\{ \frac{[Me^\times_{Co}]}{[Me^\bullet_{Co}]} \right\} + \frac{H_e^*}{kT} \right], \quad (3)$$

где – $H_{h/e}^* = \frac{S_{h/e}^*}{T}$ теплоты переноса дырок и электронов, $S_{h/e}^*$ – энтропии переноса дырок и электронов, k - постоянная Больцмана, e – заряд электрона.

С использованием зависимостей концентрации электронных дефектов от температуры и кислородной нестехиометрии, определенных в результате модельного анализа дефектной структуры $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$, проведено сглаживание теоретической зависимости (1) к экспериментальным данным $Q_T = f(\delta)_T$.

Установлено, что с увеличением температуры отношение подвижностей дырок и электронов уменьшается. Это может быть связано: а) с более заметным увеличением подвижности электронов и/или б) с уменьшением подвижности дырок. Последнее может быть связано с увеличением числа вакансий, прерывающих миграционные пути для локализованных подвижных носителей ($Me^\bullet - O - Me^\times$).

Термомеханические свойства сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$

Измерения относительного увеличения размера образцов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0-0.8$) с ростом температуры проводили на dilatометре DIL 402 C на воздухе в температурном

интервале 25 – 1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 2°/мин.

Изобарические зависимости $\Delta L/L=f(T)$ были статистически обработаны линейными уравнениями. Перегиб на зависимостях $\Delta L/L=f(T)$ для образцов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ с $x=0; 0.2; 0.4$ вблизи 400-500°C и для $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ $x=0.6$ при температуре 440°C свидетельствует о наличии фазового перехода I рода, что соответствует изменению структуры от орторомбической до тетрагональной. Монотонный характер дилатометрических зависимостей для сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.6; 0.8$) и $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ свидетельствует об отсутствии фазовых переходов. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанные из дилатометрических данных, приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения средних коэффициентов термического расширения для $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$

Me	x	T, °C	КТР×10 ⁶ , K ⁻¹	Me	x	T, °C	КТР×10 ⁶ , K ⁻¹
-	0	25-500	18.7	Fe	0.2	25-470	18.4
		500-1100	21.1			470-1100	20.4
Ni	0.6	25-440	15.0		0.4	25-400	19.0
		440-1000	18.7			400-1100	20.8
Cu	0.4	25-1000	18.1		0.6	25-1100	21.2
	0.6	25-1000	16.9		0.8	25-1100	21.0

Видно, что величина КТР для железо-замещенных кобальтитов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ практически не зависит от содержания допанта, тогда как введение никеля и меди заметно понижает значение КТР.

Для исследования химической совместимости были выбраны слоистые перовскиты $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0.4; 1.1; 1.9; 2.0$), $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.2; 0.6$) и $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4; 1.0$) и в качестве электролита – сложные оксиды $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Установлено, что электролит $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ индифферентен к образцам $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}$) и $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4$) при всех указанных температурах. $\text{SmBaCoCuO}_{6-\delta}$ вступает в реакцию с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ уже при 1000°C с образованием кобальтита бария $\text{BaCoO}_{3-\delta}$. Электролит на основе диоксида циркония уже при температуре 900°C взаимодействует со всеми оксидами $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$, основным плохо проводящим продуктом является цирконат бария $\text{BaZrO}_{3-\delta}$.

Кислородная нестехиометрия и физико-химические свойства сложного оксида $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$

При анализе фазовых равновесий в системе Sm-Ba-Fe-O , было получено не описанное ранее соединение состава $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$, кристаллизующееся в кубической ячейке, пр. гр. *Pm3m*. Содержание кислорода для $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$, приведенное к комнатной температуре, рассчитанное из термогравиметрических данных составило 2.85 ± 0.01 .

В целом характер изменения электропроводности и содержания кислорода с температурой и аналогичны таковым для кобальтита самария бария со структурой двойного перовскита, хотя значение проводимости феррита $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ на 2 порядка меньше, чем для кобальтита самария бария. С ростом температуры общая электропроводность образца на низкотемпературном участке монотонно возрастает и

достигает своего максимального значения при температуре 400°C, что может быть связано с ростом концентрации носителей заряда за счет реакции диспропорционирования атома железа ($2Fe_{Fe}^{\times} \leftrightarrow Fe_{Fe}' + Fe_{Fe}^{\bullet}$), и/или ростом подвижности носителей. Значение энергии активации, вычисленное из наклона температурной зависимости проводимости в координатах Аррениуса, составило 0.20 эВ, что является типичным для переноса по перескоковому поляронному механизму. При дальнейшем повышении температуры электрическая проводимость оксида уменьшается. Понижение общей электропроводности с ростом температуры главным образом, связано с ростом количества кислородных вакансий в $Sm_{0.375}Ba_{0.625}FeO_{3-\delta}$ и, как следствие, с уменьшением концентрации наиболее подвижных носителей заряда – локализованных на атоме железа дырок (Fe^{\bullet}). Средняя степень окисления ионов железа, вычисленная из условия электронейтральности, при комнатной температуре составляет +3.325, а при 1100°C +3.145. Для сравнения эти же значения в кобальтите самария бария составляют +3.12 и +2.75 соответственно.

Очевидно, что сравнения исследованных кобальтита и феррита весьма условны, так как детальная структура последнего требует более подробного изучения, хотя уже сейчас можно утверждать, что, несмотря на ее родственный характер, она имеет существенные отличия.

Средние значения КТР, рассчитанные из экспериментальных зависимостей, в температурных интервалах 25-300°C и 300-1000°C составили $14.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $19.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

Выводы:

1. Построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем Sm-Ba-Fe-O, Sm-Ba-Co-O и Sm-Fe-Co-O. Впервые получено неописанное ранее соединение $Sm_{0.375}Ba_{0.625}FeO_{3-\delta}$;

2. Методом рентгеновского анализа *insitu* исследовано влияние температуры на кристаллическую структуру оксидов $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ и $SmBaFe_2O_{6-\delta}$. Установлено, что на воздухе структурный переход от орторомбической к тетрагональной симметрии для соединений указанных составов происходит при температуре выше 450°C и 200°C соответственно. Построены изобарические зависимости параметров элементарной ячейки от температуры;

3. Показано, что на воздухе оксид $SmBaFe_2O_{6-\delta}$ стабилен вплоть до температуры 900°C и при 1000°C в интервале давлений кислорода $P_{O_2} \leq 10^{-8.5} \text{ атм}$;

4. Определены области гомогенности твердых растворов $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.1$), $SmBaCo_{2-x}Ni_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$), $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.2$) на воздухе. Построены зависимости параметров элементарных ячеек от состава. Показано, что увеличение содержания железа и меди приводит к монотонному увеличению параметров и объема элементарных ячеек $SmBaCo_{2-x}Me_xO_{6-\delta}$, введение никеля практически не влияет на них. Установлено, что $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ в интервале составов $0 \leq x \leq 0.5$; $SmBaCo_{2-x}Ni_xO_{6-\delta}$ при $0 \leq x \leq 0.7$ и $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$ при $0 \leq x \leq 0.1$ кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pmmm*), а $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 1.1$) и $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$) – в тетрагональной (пр. гр. *P4/mmm*);

5. Установлено, что постепенное увеличение концентрации ионов железа в образцах

приводит к уменьшению кислородной нестехиометрии δ , введение меди и никеля уменьшает содержание кислорода в $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$;

6. Проведен анализ дефектной структуры оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$. Рассчитаны константы равновесия процессов дефектообразования и концентрации точечных дефектов как функции от кислородной нестехиометрии и температуры;

7. Получены зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода. Зависимости для всех исследуемых образцов проходят через максимум вблизи 300-400°C, значения проводимости уменьшаются при увеличении температуры и концентрации допанта;

8. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) керамических образцов $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Показано, что величина КТР твердых растворов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ практически не зависит от содержания ионов железа в образцах и понижается при добавлении никеля и меди. Исследована химическая совместимость оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$) при $900 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ и $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм. Показано, что все изученные оксиды $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ взаимодействуют со стабилизированным оксидом циркония и не взаимодействуют со стабилизированным оксидом церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}$) вплоть до температур 1100°C, а $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ до температур не выше 900-1100°C в зависимости от концентрации ионов меди.

Цитированная литература:

- 1 Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, Closely Related to the “112” Structure // J. Solid State Chem. - 1999. - V. 142. - P. 247-260.
- 2 Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J., Reaney I.M. West A.R. Structural characterization of $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ phases ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) // J. Solid State Scien. - 2005. - V. 7. - P. 1149-1156.
- 3 Zhang K., Ge L., Ran R., Shao Z., Lio S. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permiation membranes and cathodes of SOFCs // Acta Mater. - 2008. - V. 56. - P. 4876-4889.
- 4 Zhou Q., He T., Ji Y. $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ double-perovskite structure cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells // J. Power Sources. - 2008. - V. 185. - P. 754-758.
- 5 Proskurina N.V., Cherepanov V.A., Golynets O.S., Voronin V.I. Phase Equilibria and Structure of Solid Solutions in the La-Co-Fe-O System at 1100°C // Inorganic Materials. – 2004. – V. 40, I. 9. - P. 955-959.
- 6 Karen P., Woodward P.M., Santhosh P.N., Vogt T., Stephens P.W., Pagolay S. Verwey Transition under Oxygen Loading in $\text{RBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ ($\text{R}=\text{Nd}$ and Sm) // J. Solid State Chem. - 2002. - V. 167. - P. 480-493.
- 7 Karen P., Woodward P.M. Synthesis and structural investigations of the double perovskites $\text{REBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ ($\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}$) // J. Mater. Chem. - 1999. - V. 9. - P. 789-797.
- 8 Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. - 1976. - A. 32. - P. 751-767.

- 9 Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Defect structure and charge transfer in the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Solid State Ionics. – 2011. - V. 192. - P. 215-219.
- 10 Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Solid State Ionics. – 2010. - V. 180. - P. 1620-1625.
- 11 Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Crystal structure and oxygen content of the double perovskites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ // J. Solid State Chem. - 2013. - V. 199. - P. 154-159.
- 12 Huheey J.E. Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity / J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. – New York: Prentice Hall, 1997. – 964 p.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Aksenova T.V., Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., **Volkova N.E.**, Podzorova A.S. Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Ln - Ba - Co - O (Ln = Nd, Sm) systems // J. Solid State Chem. - V. 184. – 2011. - P. 2083-2087.
2. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Aksenova T.V., Urusova A.S., **Volkova N.E.** Synthesis, structure and properties of $\text{LnBa}(\text{Co}, \text{Me})_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Ho and Y; Me = Fe, Ni, Cu) as potential cathodes for SOFCs // Mat. Res. Soc. Proc. – 2012. – V. 1384. – P. 50-55.
3. **Volkova N.E.**, Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Kolotygin V.A., Kharton V.V. Synthesis, crystal structure and properties of $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ // J. Solid State Chem. – 2013. - V. 204. - P. 219-223.
4. **Volkova N.E.**, Kolotygin V.A., Gavrilova L. Ya., Kharton V.V., Cherepanov V.A. Nonstoichiometry, thermal expansion and oxygen permeability of $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ // Solid State Ionics. - 2014. - V. 260. - P. 15-20.

Другие публикации:

- 1 **Волкова Н.Е.**, Аксёнова Т.В. Твердые растворы $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$: получение и кристаллическая структура // “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” – тезисы докладов XIX Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 27 - 29 апреля 2009г., с. 330 - 331.
- 2 Gavrilova L.Ya, **Volkova N.E.**, Aksenova T.V., Cherepanov V.A. Crystal structure and properties of $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ solid solutions // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia - Abstracts. Kazan, June 29 - July 3 2009, p. 214.
- 3 **Волкова Н.Е.**, Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. Кристаллическая структура, термические свойства и кислородная нестехиометрия сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$) // “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” – тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 20 - 24 апреля 2010г., с. 241 - 242.
- 4 **Волкова Н.Е.**, Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. Кристаллическая структура и физико-химические свойства сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu) // “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” – тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 19-23 апреля 2011г., с. 294 - 295.
- 5 Berenov A., Kilner J., **Volkova N.**, Gavrilova L., Cherepanov V. Evaluation of $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ perovskites as cathodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) // The 10th

International Conference on Materials Chemistry - Book of abstracts. Manchester. United Kingdom, July 4 - 7 2011, p. 34.

6 **Волкова Н.Е.**, Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. Кристаллическая структура и свойства легированных кобальтитов состава $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ // «Международный год химии» - сборник материалов молодежной конференции. Казань, 2011, с. 24 - 25.

7 **Волкова Н.Е.**, Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. Физикохимические свойства сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu) // «Химия твердого тела и функциональные материалы» - тезисы докладов всероссийской конференции. Екатеринбург, 2012, с. 224.

8 Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Aksenova T.V., Podzorova A. S., **Volkova N. E.**, E.V. Plotnikova. Synthesis, structure and properties of $\text{LnBa}(\text{Co,Me})_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Ho and Y; Me = Fe, Ni, Cu) as potential cathodes for SOFCs. // Symposium B: Advanced Materials for Fuel Cells. - Abstract Viewer. Boston. USA, November 28 - December 2 2011, p. 50 - 55.

9 Галайда А.П., **Волкова Н.Е.**, Гаврилова Л.Я. Синтез и кристаллическая структура твердых растворов $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ // “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” - тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 24 - 28 апреля 2012г., с. 180 - 181.

10 Терехина К.Ю., **Волкова Н.Е.**, Гаврилова Л.Я. Области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов $\text{SmBaMe}_{2-x}\text{Me}'_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me, Me'=Mn,Co,Cu) // “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” - тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 24 - 28 апреля 2012г., с. 219 - 220.

11 Cherepanov V. A., Gavrilova L. Ya., **Volkova N.E.**, Urusova A. S., Aksenova T.V. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Ho and Y; Me = Fe, Ni, Cu) // Nonstoichiometric Compounds V - Book of abstracts. Taormina Sicily. Italy, September 23 - 28 2012, p. 30.

12 Галайда А.П., **Волкова Н.Е.**, Гаврилова Л.Я. Физико-химические свойства сложных оксидов $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ // “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” - тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 23 - 26 апреля 2013г., с. 250 - 252.

13 Галайда А.П., **Волкова Н.Е.**, Дерябина К.М., Гаврилова Л.Я. Фазовые равновесия в системе Sm-Fe-Co-O // “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” - тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 23 - 26 апреля 2013г., с. 252 - 253.

14 Мычинко М.Ю., **Волкова Н.Е.**, Иванов И.Л. Кристаллическая структура и электрическая проводимость перовскитоподобных оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ // “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” - тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург, 23 - 26 апреля 2013г., с. 276 - 277.

15 Cherepanov V.A., **Volkova N.E.**, Gavrilova L.Ya., Galaida A.P. Phase equilibria, crystal structure, oxygen nonstoichiometry and properties of complex oxides in the Sm – Ba – Co – Fe – O system // 14th European conference on solid state chemistry – meeting abstracts. Bordeaux. France, July 7 - 10 2013, p. 126.

16 **Волкова Н.Е.**, Дерябина К.М., Гаврилова Л.Я, Черепанов В.А. Физико-химические свойства сложных оксидов в системах Sm-Ba-Me-Cu-O (Me = Fe,Co) // «Химия в федеральных университетах» - материалы докладов конференции. Екатеринбург, 15 - 17 августа 2013г., с. 35 - 39.

17 **Волкова Н.Е.**, Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А., Галайда А.П. Физико-химические свойства сложных оксидов $\text{Me}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Me=Ba, Sr) // III Информационная школа молодого ученого - сб. научных трудов. Екатеринбург, 2013, с. 425 - 431.

18 **Волкова Н.Е.** Кристаллическая структура и свойства слоистых перовскитов $\text{SmBa}(\text{Cu},\text{Me})_2\text{O}_{6-\delta}$ (Me=Fe,Co) // «Физико-химия и технология неорганических материалов» - Сборник материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва, 22 - 25 октября 2013г., с. 289 - 291.